

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-090085

(43)Date of publication of application : 04.04.1995

(51)Int.Cl.

C08G 77/60

(21)Application number : 05-236445

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 22.09.1993

(72)Inventor : ITO MASAYOSHI

MITSUZUKA MASAHIKO

IWATA KENJI

INOUE KOJI

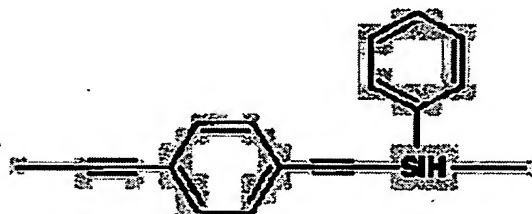
UCHIUMI TETSUYOSHI

## (54) PRODUCTION OF ORGANOSILICON HIGH POLYMER USING SOLID BASE CATALYST

## (57)Abstract:

PURPOSE: To facilitate synthesis of an organosilicon high polymer and removal of a catalyst and obtain the subject high polymer by subjecting an organosilicon compound having plural Si-H bonds in the molecule to dehydrogenation reaction with a compound having plural H-C≡C bonds in the molecule in the presence of a basic metal oxide.

CONSTITUTION: An organosilicon compound (e.g. phenylsilane) having at least two Si-H bonds in the molecule is subjected to dehydrogenation reaction with a compound (e.g. p-diethynylbenzene) having at least two H-C≡C bonds in the molecule in the presence of a basic metal oxide (e.g. magnesium oxide) in an organic solvent (e.g. benzene) at 25° C for 4hr under stirring, and then, the reactioned liquid is filtered with a glass filter to separate the catalyst and the solvent and an unreacted monomer are removed. Thereby, synthesis of the organosilicon high polymer and removal of the catalyst are readily carried out to provide the objective organosilicon high polymer expressed by the formula, etc., and having Si-C≡C bonds in recurring parts of molecular main chain.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3322949

[Date of registration]

28.06.2002

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-90085

(43) 公開日 平成7年(1995)4月4日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

C 0 8 G 77/60

識別記号

NUM

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平5-236445

(22) 出願日 平成5年(1993)9月22日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 伊藤 正義

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 三塚 雅彦

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 岩田 健二

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体塩基触媒を用いた有機ケイ素高分子の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 塩基性金属酸化物を触媒に用いて、ジヒドロシラン化合物とジエチニル化合物とから脱水素反応によって有機ケイ素高分子を合成する。

【構成】 分子内に少なくとも2個のSi-H結合を有する有機ケイ素化合物と、分子内に少なくとも2個のH-C≡C結合を有する化合物とを、アルカリ土類金属酸化物に代表される塩基性金属酸化物を触媒に用いて脱水素反応させることを特徴とする有機ケイ素高分子の製造方法。

【効果】 合成および触媒除去が簡単な製造法により、容易に有機ケイ素高分子を製造することができる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子内に少なくとも2個のSi-H結合を有する有機ケイ素化合物と、分子内に少なくとも2個のH-C≡C結合を有する化合物とを、塩基性金属酸化物の存在下で脱水素反応させることを特徴とする、分子主鎖の繰り返し部分にSi-H結合を有する有機ケイ素高分子化合物の製造方法。

【請求項2】 分子内に少なくとも2個のSi-H結合を有する有機ケイ素化合物が、構造式 $R^1R^2SiH_2$ または $HR^1R^2SiR^3SiR^4R^5H$ （式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ は夫々独立に水素または炭素数が1から30個のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基、 $R^1$ は炭素数が1から30個のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基、ナフチレン基であって、これらはハロゲン、水酸基、アミノ基、カルボキシル基などの置換基を含んでもよい。）で表されるものである請求項1記載の方法。

【請求項3】 分子内に少なくとも2個のH-C≡C結合を有する化合物が、 $H-C\equiv C-C\equiv C-H$ または $H-C\equiv C-R^1-C\equiv C-H$ （式中、 $R^1$ は炭素数が1から30個のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基、ナフチレン基であって、これらはハロゲン、水酸基、アミノ基、カルボキシル基などの置換基を含んでもよい。ただし有機ケイ素化合物がフェニルシランの場合には、 $R^1$ はm-フェニレンではない。）で表されるものである請求項1記載の方法。

【請求項4】 塩基性金属酸化物が、アルカリ土類金属酸化物またはアルカリ土類金属酸化物を含む複合酸化物である請求項1記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、分子内にCC三重結合を有し、耐熱・耐燃焼性および導電性ポリマーとして有用な分子主鎖の繰り返し部分にSi-H結合を有する有機ケイ素高分子の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、ヒドロシランとジアセチレン化合物との脱水素縮合により高分子を形成する方法としては、塩化第一銅を触媒に、アミン化合物を助触媒として、フェニルシラン( $PhSiH_3$ )とm-ジエチルベンゼンとを反応させ分子量数千のポリマーを得た例が僅かに知られているにすぎなかった(カナディアン ジャーナル オブ ケミストリー、Vol.68、1100~1105ページ、1990年)。しかしこの方法では触媒、特にアミン化合物の完全な分離除去が難しく、アミン化合物が残在する場合にはこれが触媒となって吸湿水分とSi-H結合が反応し、シロキサン結合が形成されるなどの問題がある。また当該論文によれば、得られた

2

重合物は幅広い分子量分布を示しており、その理由について当該論文の著者らは、CC三重結合部分での好ましからぬ副反応により枝分かれや架橋が生じているためであるとしている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 従来技術は反応温度が120℃と高く、反応時間も40時間と長時間を要した。また前述したようにCC三重結合部分での枝分かれや架橋などの構造欠陥が存在し、高分子の耐熱・耐燃焼性、溶媒溶解性および導電性に好ましからぬ影響を与えること等、従来技術には問題点が多かった。本発明者らは新規な触媒を用いることにより、より容易に目的のポリマーを製造する方法を提供する。

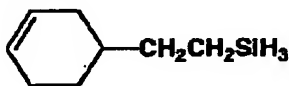
## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、分子内に少なくとも2個のSi-H結合を有する有機ケイ素化合物と、分子内に少なくとも2個のH-C≡C結合を有する化合物とを、塩基性金属酸化物の存在下で脱水素反応させることを特徴とする分子主鎖の繰り返し部分にSi-H結合を有する有機ケイ素高分子化合物の製造方法である。

【0005】 本発明において、モノマーとして用いられる有機ケイ素化合物とは、分子内に少なくとも2個のSi-H結合を有するものである。例えば、構造式 $R^1R^2SiH_2$ または $HR^1R^2SiR^3SiR^4R^5H$ （式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ は夫々独立に水素または炭素数が1から30個のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基、 $R^1$ は炭素数が1から30個のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基、ナフチレン基であって、これらはハロゲン、水酸基、アミノ基、カルボキシル基などの置換基を含んでもよい。）で表されるものが挙げられる。具体的には、 $SiH_4$ 、 $CH_3SiH_3$ 、 $C_2H_5SiH_3$ 、 $cyclo-C_3H_7SiH_3$ 、 $cyclo-C_6H_{11}SiH_3$ 、 $n-C_8H_{17}SiH_3$ 、 $n-C_{12}H_{25}SiH_3$ 、 $CClH_2SiH_3$ 、 $CCl_2HSiH_3$ 、 $CCl_3SiH_3$ 、 $CF_3SiH_3$ 、 $CF_3(CH_2)_2SiH_3$ 、 $CH_3OCH_2SiH_3$ 、 $CH_3O(CH_2)_2SiH_3$ 、 $(C_2H_5)_2N(CH_2)_2SiH_3$ 、 $CH_2=CHSiH_3$ 、 $CH_2=CHCH_2SiH_3$ 、構造式(1)(化1)

## 【0006】

## 【化1】



(1)

、構造式(2)(化2)

## 【0007】

## 【化2】

(3)

3

4

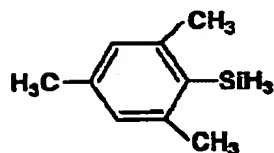


(2)

、構造式 (3) (化3)  
[0008]

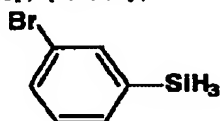
\* [化3]

\*



(3)

、 $\text{CH}\equiv\text{CSiH}_3$ ,  $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{SiH}_3$ ,  $\text{PhC}\equiv$  ※ $\text{H}_3$ ),  $\text{SiH}_3$ , 構造式 (4) (化4)  
 $\text{CSiH}_3$  (Phはフェニル基を示す),  $\text{PhSiH}_3$ , [0009]  
 $\text{PhCH}_2\text{SiH}_3$ ,  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{SiH}_3$ ,  $\text{Ph}(\text{C}\equiv\text{CH})_2\text{SiH}_3$ , [化4]

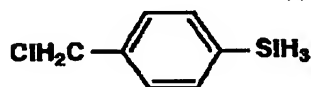


(4)

、構造式 (5) (化5)  
[0010]

20★ [化5]

★

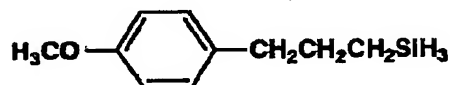


(5)

、構造式 (6) (化6)  
[0011]

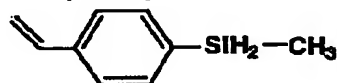
☆ [化6]

☆



(6)

、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$ ,  $\text{CH}_2(\text{C}\equiv\text{CH})_2\text{SiH}_2$ ,  $\text{CH}_2(\text{HC}\equiv\text{C})\text{SiH}_2$ ,  $(\text{HC}\equiv\text{CH})_2\text{SiH}_2$ ,  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{SiH}_2$ ,  $(\text{cyclo-C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$ ,  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$ ,  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2\text{SiH}_2$ , 構造式 (7) (化7)  
 $\text{CH}_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiH}_2$ ,  $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{SiH}_2$ ,  $\text{CH}_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiH}_2$ ,  $(\text{C}\equiv\text{CH})_2\text{SiH}_2$ ,  $\text{CH}_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiH}_2$ ,  $(\text{C}\equiv\text{CH})_2\text{SiH}_2$ ,  $\text{CH}_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiH}_2$ ,  $(\text{C}\equiv\text{CH})_2\text{SiH}_2$ , 構造式 (7) (化7)  
 $\text{H}_2=\text{CHCH}_2$ ),  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{CH}_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiH}_2$ ,  $(\text{C}\equiv\text{CH})_2\text{SiH}_2$ , [0012]

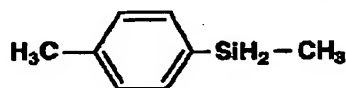


(7)

、構造式 (8) (化8)  
[0013]

\* [化8]

\*

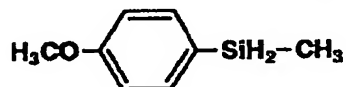


(8)

、構造式 (9) (化9)  
[0014]

※ [化9]

※

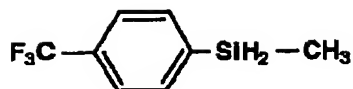


(9)

、構造式 (10) (化10)

50 [0015]

【化10】



(10)

、構造式(11)(化11)  
【0016】

\*【化11】

\*



(11)

などが挙げられる。

【0017】もう一方のモノマーとして用いられる化合物とは、分子内に少なくとも2個のH-C≡C結合を有するものである。例えば、構造式HC≡C-C≡CHまたはHC≡C-R'-C≡CH(式中、R'は炭素数が1から30個のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基、ナフチレン基であって、これらはハロゲン、水酸基、アミノ基、カルボキシル基などの置換基を含んでいてもよい。ただし有機ケイ素化合物がフェニルシランの場合には、R'はm-フェニレンではない。)で表されるものが挙げられる。具体的には、HC≡CH、HC≡C-C≡CH、HC≡C-CH2-C≡CH、HC≡C-CH2-CH2-C≡CH、HC≡C-CH2-CH2-CH2-C≡CH、HC≡C-CH=CH-C≡CH、HC≡C-C≡C-C≡C-C≡CH、構造式(12)(化12)

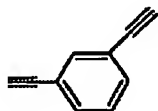
【0018】

【化12】



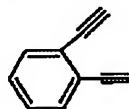
(12)

、構造式(13)(化13)  
【0019】  
【化13】



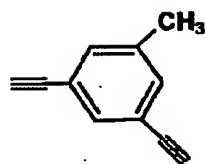
(13)

、構造式(14)(化14)  
【0020】  
【化14】



(14)

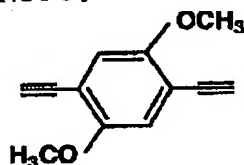
、構造式(15)(化15)  
【0021】  
【化15】



(15)

、構造式(16)(化16)  
【0022】

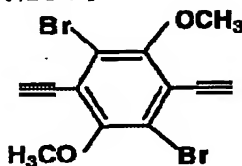
20 【化16】



(16)

、構造式(17)(化17)  
【0023】  
【化17】

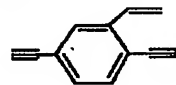
30



(17)

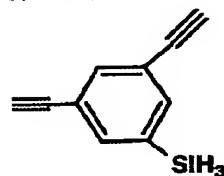
、構造式(18)(化18)  
【0024】  
【化18】

40



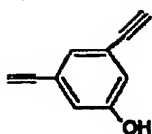
(18)

、構造式(19)(化19)  
【0025】  
【化19】



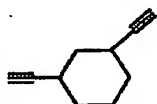
(19)

、構造式(20)(化20)  
【0026】  
【化20】



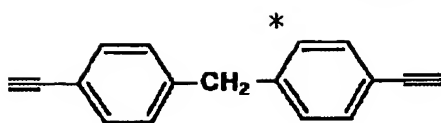
(20)

、構造式(21)(化21)  
【0027】  
【化21】



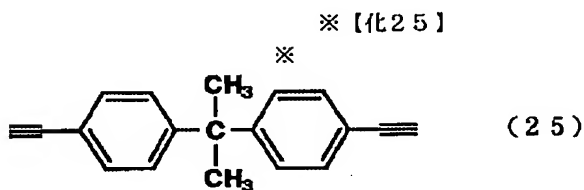
(21)

、構造式(22)(化22)



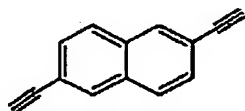
(24)

、構造式(25)(化25)  
【0031】



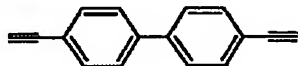
(25)

、構造式(26)(化26)  
【0032】  
【化26】



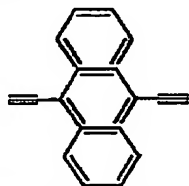
(26)

、構造式(27)(化27)  
【0033】  
【化27】



(27)

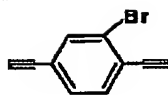
、構造式(28)(化28)  
【0034】  
【化28】



(28)

、構造式(29)(化29)

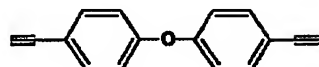
\*【0028】  
【化22】



(22)

、構造式(23)(化23)  
【0029】  
【化23】

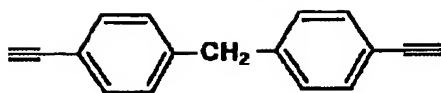
10



(23)

、構造式(24)(化24)  
【0030】  
【化24】

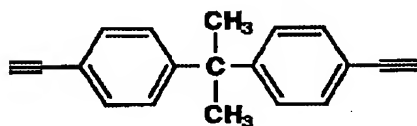
\*



(24)

※【化25】

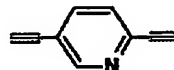
※



(25)

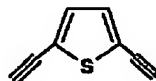
【0035】  
【化29】

30



(29)

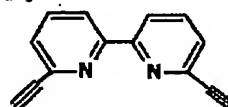
、構造式(30)(化30)  
【0036】  
【化30】



(30)

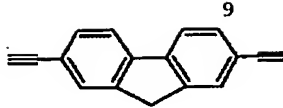
、構造式(31)(化31)  
【0037】  
【化31】

40



(31)

、構造式(32)(化32)  
【0038】  
【化32】



(32)

などである。

【0039】本発明において用いられる塩基性金属酸化物は、単一の金属元素からなる塩基性酸化物とその塩基性酸化物を含む複合酸化物とに大別できる。塩基性酸化物の具体例としては、アルカリ金属酸化物 ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$ )、アルカリ土類金属酸化物 ( $\text{BeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{RaO}$ )、ランタノイド酸化物 ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ )、酸化スカンジウム、酸化イットリウム、酸化トリウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化銅、酸化亜鉛、酸化カドミウムなどがある。本発明に用いられる塩基性酸化物を含む複合酸化物の具体例としては、シリカとの複合酸化物としては、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{BeO}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{SrO}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{BaO}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{RaO}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Th}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}-\text{SiO}_2$  などがあり、アルミナとの複合酸化物としては、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{RaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Th}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Zr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  などがある。

【0040】またマグネシアとの複合酸化物としては、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}-\text{MgO}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{MgO}$ ,  $\text{BeO}-\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}-\text{MgO}$ ,  $\text{SrO}-\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}-\text{MgO}$ ,  $\text{RaO}-\text{MgO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ ,  $\text{Th}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2-\text{MgO}$ ,  $\text{Zr}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}-\text{MgO}$  などがあり、シリカ-アルミナとの複合酸化物としては、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BeO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{RaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Th}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Zr}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  などがある。

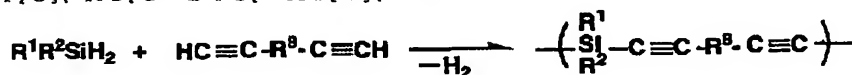
10 \*  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BeO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{RaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Th}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Zr}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  などがあり、シリカ-マグネシアとの複合酸化物としては、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ ,  $\text{BeO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ ,  $\text{SrO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ ,  $\text{RaO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ ,  $\text{Th}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ ,  $\text{Zr}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$  などがある。

20 【0041】またマグネシア-アルミナとの複合酸化物としては、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BeO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{RaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Th}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Zr}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  などがある。

30 【0042】通常これらの金属酸化物は、使用前に活性化処理される。例えば100~800℃の温度範囲で、空気中、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス中または減圧下にて、好ましくは1~5時間熱処理後使用される。また目的とする金属酸化物は、相当する金属の硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩または水酸化物等を上述の条件で熱分解することによっても製造される。本発明によって製造される有機ケイ素高分子は、上述の塩基性金属酸化物の存在下、有機ケイ素化合物モノマーと分子内に少なくとも2個の  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}$  結合を有する化合物モノマーとの脱水素反応によって製造されるもので、一般的には化学式 (33) (化33)

40 【0043】

【化33】



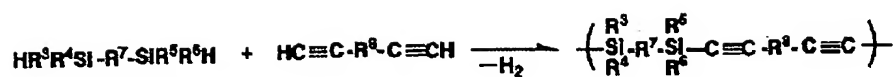
(33)

または化学式 (34) (化34)

【0044】

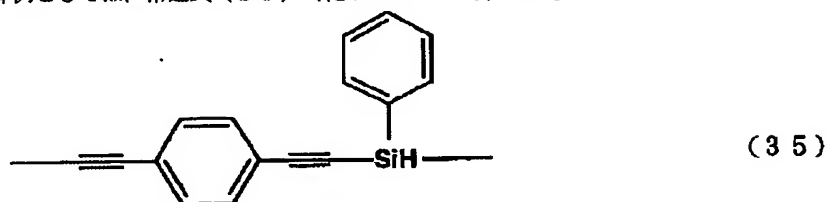
【化34】





(34)

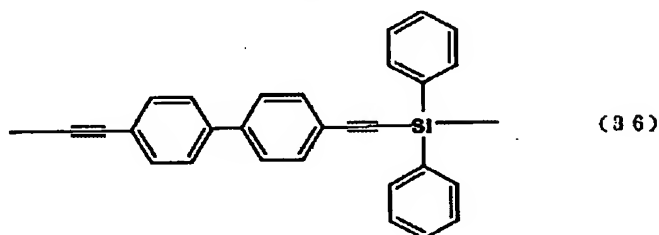
によって表される。本発明により製造される分子主鎖の \* 5)  
 繰り返し部分に Si-C≡C 結合を有する有機ケイ素高 [0045]  
 分子化合物の具体例としては、構造式(35) (化3 \* [化35]



、構造式(36) (化36)  
 [0046]

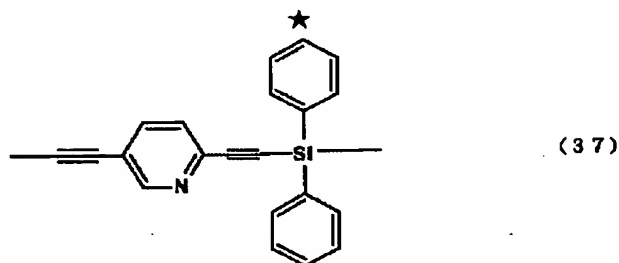
※ [化36]

※



、構造式(37) (化37)  
 [0047]

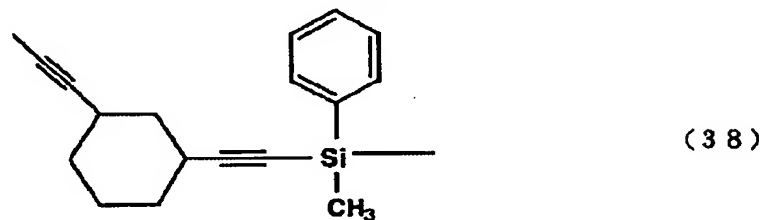
★ [化37]



、構造式(38) (化38)  
 [0048]

☆ [化38]

☆



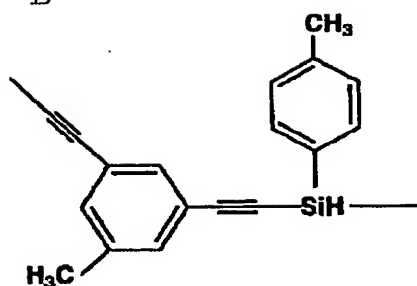
、構造式(39) (化39)  
 [0049]

[化39]

13

(8)

14

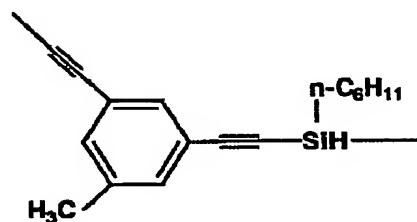


(39)

構造式(40)(化40)  
【0050】

\*【化40】

\*

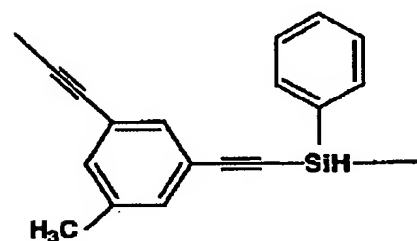


(40)

構造式(41)(化41)  
【0051】

20※【化41】

※



(41)

等がある。

【0052】次に有機ケイ素高分子の具体的な製造方法について説明する。しかしながら本発明は以下の方法に限定されるものではない。反応様式は、モノマーの状態によって液相、気相など種々の方法を採用できる。例えばモノマー、触媒、溶媒を反応容器に注入し、反応させる方法である。モノマーや触媒は一度に注入されるか、または逐次一定速度で注入される。液相で反応を行う場合には溶媒を用いることが望ましい。合成ポリマーを溶解しうるものがよく、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、ペンタン、ヘキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジグリム、クラウンエーテルなどを用い得る。溶媒量は原料モノマー1gに対して1~100mlが適切である。溶媒は予め脱水乾燥したものを用いるのが好ましい。また反応はガス状のモノマーを触媒層に供給することによって気相でも行い得る。

【0053】反応は常圧、減圧、加圧下のいずれでもよく、また反応温度は、反応速度の大小に応じて適当に選ぶことができるが、-20℃~300℃、好ましくは10~150℃が適切である。反応時間は、反応様式によ

っても異なり、気相反応では1秒~20分、液相反応では10分~100時間の範囲である。原料モノマーの有機ケイ素化合物に対する分子内に少なくとも2個のH-C≡C結合を有する化合物の比率は、有機ケイ素化合物1molに対して0.1~10mol、好ましくは0.5~2mol、さらに好ましくは0.9~1.1である。モノマーはそれぞれ2種以上を同時に用いることも可能である。

【0054】触媒の量は、原料モノマーである有機ケイ素化合物1molに対して0.01~1000gが好ましい。より好ましくは0.1~300gである。触媒の形状は特に限定するものではないが、扱い易い様に粒径を描しておくことが好ましい。反応終了後、ポリマーが液状または溶媒に可溶な場合には、触媒は濾過等の簡単な方法によって分離し、除去される。本発明の製造方法の最大の特徴は、この触媒除去が簡単であること、および均一な分子構造のポリマーが製造されることにある。

【0055】

【実施例】以下、本発明を実施例によって説明する。

実施例1

50

15

粒径が30-60メッシュのMg(OH)<sub>2</sub> 1.45gを、内径8mm長さ20cmの石英ガラス製焼成管に充填し、0.3mmHgの減圧下で400℃で2時間熱分解して1.0gのMgOを得た。これを大気に触れないように窒素シール下で、50mlガラス製反応容器に移した。続いて、反応容器に原料のフェニルシラン9.27mmolとp-ジエチルベンゼン9.27mmolおよび溶媒としてベンゼン10mlを仕込んだ。反応容器を25℃で4時間攪拌しながら反応させ、続いて80℃の油浴につけて2時間攪拌しながら反応させた。反応中継続的に水素の気泡が発生した。反応終了後、反応容器を油浴から外し、ガラスフィルターで反応液を濾過し触媒を分離した。濾過した反応液を50mlなす型フラスコに移し溶媒、未反応モノマー等を減圧留去したとこ

16

ろ、重量平均分子量約1200(GPCによるポリスチレン換算分子量)のポリマーが1.3g得られた。収率は58%であった。ポリマーの形状は橙色の透明な固体であった。ポリマーの分子構造は、<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、<sup>29</sup>Si-NMR、IR、元素分析により確定した。結果を表1に示す。

#### 【0056】実施例2~11

実施例1において、触媒であるMgO、原料のフェニルシランとp-ジエチルベンゼン、および溶媒のベンゼン10のかわりにそれぞれ表1に示したものをを用いて重合反応を行った以外は、実施例1と同様に実験を行った。結果を表1に示す。

#### 【0057】

#### 【表1】

表1

実施例 No	有機ケイ素	炭化元素	触媒	溶媒	ポリマー 収率, %	分子量			分子構造
						Mw	Mn	Mw/Mn	
1	PhSiH <sub>3</sub>	構造式(12)	HgO	γ-ブチロ	58	1200	750	1.6	構造式(35)
2	Ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	構造式(27)	HgO	γ-ブチロ	67	1350	880	1.5	構造式(36)
3	Ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	構造式(28)	HgO	γ-ブチロ	61	1800	970	1.9	構造式(37)
4	Ph(CH <sub>3</sub> )SiH <sub>2</sub>	構造式(21)	HgO	γ-ブチロ	52	2540	870	2.9	構造式(38)
5	構造式(2)	構造式(15)	HgO	γ-ブチロ	85	4580	1710	2.7	構造式(39)
6	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> SiH <sub>3</sub>	構造式(15)	HgO	γ-ブチロ	77	3430	1090	3.1	構造式(40)
7	PhSiH <sub>3</sub>	構造式(15)	CaO	γ-ブチロ	42	2010	990	2.0	構造式(41)
8	PhSiH <sub>3</sub>	構造式(15)	TiO <sub>2</sub> -HgO	γ-ブチロ	90	5700	1500	3.0	構造式(41)
9	PhSiH <sub>3</sub>	構造式(15)	ZnO <sub>2</sub> -HgO	γ-ブチロ	81	5100	1500	3.0	構造式(41)
10	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> SiH <sub>3</sub>	構造式(15)	HgO	キシロ	68	4800	1790	2.6	構造式(40)
11	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> SiH <sub>3</sub>	構造式(15)	HgO	THF	80	2400	1460	1.6	構造式(40)

【0058】

【発明の効果】本発明は、塩基性金属酸化物を触媒とするジヒドロシラン化合物とジエチル化合物との脱水素 40 反応による新規なポリマーの製造方法を提供するもので\*

\*ある。穏やかな反応条件で製法が容易であること、得られたポリマーの分子構造が均一であること、触媒が安価で容易に製造されることが、また触媒の分離、除去が容易であること、が特徴である。

フロントページの続き

(72)発明者 井上 浩二

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内

(72)発明者 内海 哲良

東京都千代田区霞が関三丁目8番1号 三  
井東圧ファイン株式会社内